



TITLE:

Ca-Fe系層状複水酸化物のリン酸イオン反応特性と肥料利用を目指した吸着材への展開(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

辻, 秀之

CITATION:

辻, 秀之. Ca-Fe系層状複水酸化物のリン酸イオン反応特性と肥料利用を目指した吸着材への展開. 京都大学, 2015, 博士(地球環境学)

ISSUE DATE:

2015-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19345>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016-09-23に公開

(続紙 1)

| | | | |
|---|--|----|------|
| 京都大学 | 博士 (地球環境学) | 氏名 | 辻 秀之 |
| 論文題目 | Ca-Fe 系層状複水酸化物のリン酸イオン反応特性と肥料利用を目指した吸着材への展開 | | |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>本研究は、下水に含まれるリンを肥料として回収・再利用するために、新規に合成した Ca-Fe 系層状複水酸化物(LDH)の吸着材としての可能性を検討するもので、その特異なリン酸イオン反応特性の調査、下水処理プロセスへの適用可能性ならびに肥料への適用可能性に関して調査・考察しており、7 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、従来のリン除去技術およびリン回収技術を整理し、小規模下水処理場のような施設でも導入できるリンの効率的回収・再利用技術の条件を検討した。その結果、①簡素な回収装置・システム、②回収量が少量でも容易なフロー実現、③肥料としての再利用が簡単、④りん酸質肥料条件を満足 (く溶性りん酸 15.0%以上)、の 4 条件を指摘した。肥料取締法の現状を踏まえ、研究の目的を、これらの条件を同時に満たすリン回収法として LDH 吸着材を用いた手法の提案とその評価とした。</p> <p>第 2 章は文献考察であり、LDH による吸着材を用いる手法の妥当性を考察し、LDH が、①合成が容易、②原材料が安価、③特性制御が容易、④肥料に含まれる原料で合成可能、の 4 つの特徴を備えていることを示した。さらには、LDH 全般の特性を整理した上で、肥料前駆体として LDH を合成してリン回収後はそのまま肥料として用いる手法が原理的にリン回収・再利用コストを最小化できる可能性を指摘している。</p> <p>第 3 章は新規に合成した LDH の特性を検討考察し、Ca-Fe 系 LDH が高いリン吸着容量を示し、それが従来の LDH とは異なる特異な吸着原理によるものであることを明らかにした。具体的には、組成比が Ca/Fe<1 においては Langmuir 型の吸着を示すが、Ca/Fe>1 においては通常の吸着に加えて LDH の崩壊を伴いながら溶出した Ca²⁺とリン酸イオンとの反応によるヒドロキシアパタイト形成が生じ、これがイオン交換型の LDH と比較して特異的に大きなリン除去量をもたらす原因となることを見出した。Ca/Fe 比が大きくなるほど OH 基量が増大する傾向があり、OH 基量の増大に伴って pH も上昇する。その結果、吸着材の表面など反応場において過飽和状態となり、LDH を結晶核とした晶析ないしは凝集反応が起こると考察している。Langmuir 型吸着と溶出 Ca²⁺との反応による非 Langmuir 型吸着の比率はおおよそ 25 : 75 であると見積もっている。</p> <p>第 4 章は Ca-Fe 系 LDH における結晶学的観点からの検討であり、Mg-Al 系など一般的な LDH との比較を通して、第 3 章で見出した Ca-Fe 系 LDH の特異な性質との関連を考察した。Ca-Fe 系 LDH は他の LDH より結晶性が高く、Ca/Fe によるブルーサイト層の元素配列は Mg-Al 系のそれと比較してより高い規則性を有している可能性を見出している。また、(006)におけるピーク分裂が、a-b 面における超格子構造によるものと推定し、これらが Ca と LDH 構造形成の強い相関の理由と指摘している。TEM による LDH 層状構造の直接観測も、これらの結果を支持した。</p> | | | |

第 5 章は Ca-Fe 系 LDH の吸着材としての下水への適用可能性および肥料利用への適用可能性に関する検討考察で、実下水を用いた試験も含めて基礎的な性能評価を行った。Ca-Fe 系 LDH のリン吸着におけるイオン選択性は Mg-Al 系 LDH よりも優れ、かつ晶析法よりも反応時間を短くできる可能性が見出されるなど、Ca-Fe 系 LDH の優位性を示す結果が得られている。ただし、炭酸イオン共存下で pH 緩衝作用による吸着量の低下も確認されている。

流れ環境を模擬した試験液入れ替え試験では、入れ替え後も吸着量は増加し、Ca 溶出は段階的に進行するが吸着反応は一定時間継続することが示された。実下水を用いた評価でも同様の傾向が確認された。さらに Mg 置換による LDH 組成の 3 元系化により、初期段階における Ca 溶出量の低減や、2 元系組成に比べて単位 Ca 溶出量当たりのリン吸着量の改善が確認され、Ca 溶出量の制御が反応効率の向上に繋がることを示した。

く溶性および重金属の影響度の観点から肥料利用への適用可能性を評価し、LDH による回収リンはその 100%が肥料に求められるく溶性であること、下水汚泥肥料で規制値がある 6 元素のうち、Cd、Hg、CN は吸着されにくく、As は吸着され易い傾向があるが実下水での評価では全ての対象元素で規制値を大きく下回ることを示した。これらより、Ca-Fe 系 LDH の下水適用および肥料利用に対する高いポテンシャルが示された。

第 6 章は Ca-Fe 系 LDH の実用化における経済性に関する評価考察であり、その技術を晶析法の一つと位置付け、下水処理プロセスに組み込んだ場合における経済性を総合的に評価し、実用化に向け主要因子を考察した。その結果、返流水および脱水ろ液からのリン回収で、回収物の肥料売却価格を数 10~100(円/kg)と想定した場合、返流水では経済性が成立しないが、脱水ろ液では国庫補助なし条件でも処理量 50,000(m³/日)で経済性が成立する可能性が見出された。また、建設費が維持管理費よりも経済性に大きく影響し、建設費の削減すなわち回収装置の小型化が経済性確保のための最重要課題であると指摘している。たとえば建設費を半減した場合は、脱水ろ液では国庫補助あり条件で処理量 5,000(m³/日)でも経済性が成り立つ可能性を示した。

第 7 章は結論であり、論文を総括するとともに本研究における設計指針が産業系排水など下水以外の排水でより有効となる可能性を指摘している。

(論文審査の結果の要旨)

リンはあらゆる生命体の生命維持活動に必須の元素であり、肥料のみならず多くの産業に欠かせない存在であるが、近年はその供給源となるリン鉱石の世界的な枯渇が懸念されている。我が国はリン資源の全量を輸入に依存しており、特にリン鉱石については一部の輸出国に頼っている。一方で、リンは内湾や湖沼などの閉鎖性水域における富栄養化現象の原因の一つであり、天然リン鉱石として輸入されるリンの50%程度に相当する量のリンが下水に流入しているとされることから、下水処理場における適切なリン除去・回収が重要である。下水に含まれるリンを資源として再利用できるような形態で回収する技術の確立がリン資源のエコプロセス構築の観点で強く望まれるが、これまでに検討されてきた手法は、リンの市場価格にくらべてランニングコストが高いことが実用化への大きな障壁となっていた。

本論文は、このような背景やリン鉱石の消費用途の約80%が肥料であることを踏まえ、リン回収の目的を肥料としての再利用に絞り、回収後はそのまま肥料として利用できるように下水からリンを回収するリン循環プロセスを、可能な限り簡素化する手法を新たに提案、考察したものである。そこで、本論文では、層状複水酸化物(LDH)を用いたリン吸着材を新規に合成し、その基礎特性の評価および、下水を用いた評価を含めた実用性の検証を行っている。

本研究の持つ学術的に重要な意義として、新規に合成したCa-Fe系LDHが、一般的なLDHと比較して優れたリン吸着特性を示すことを見出し、そのユニークな反応原理を明らかにしたことがあげられる。Ca-Fe系LDHにおいて、LDHでは既に知られている層間におけるイオン交換の原理に加え、Ca/Fe比に依存してLDHから溶出するCaイオンとリン酸イオンとの反応の存在を見出している。さらには、その反応がLDH由来の水酸基と強く相関しており、吸着材表面近傍におけるHAP生成という局所的な晶析反応の現象であることを発見している。加えて、Ca-Fe系LDHが示す特異なリン酸イオン反応特性の由来を結晶学的観点からも考察するなど、独創的なアプローチを展開している。その結果、Ca-Fe系LDHの高い結晶規則性と反応特性との相関や、超格子構造の存在の可能性を見出すなど、材料科学的にも意義深い複数の知見を得ている。

一方、研究の実用面での意義として、Ca-Fe系LDHによる吸着材の下水への適用可能性ならびに肥料利用への適用可能性を様々な視点から評価し、良好な結果を得ている点が見られる。下水への適用可能性については、Ca-Fe系LDHがMg-Al系などの一般的なLDHと比較してイオン選択性の観点で優れており、一般的な晶析法と比較して反応時間が短いなどの特徴を明らかにしている。また、実下水を用いた評価や流れ環境への適用を想定した評価においても良好な実験結果を得ている。さらには、LDHの組成3元系化によりCa溶出量を制御することで反応効率の改善を試みるなど、実用性の観点で意義深い知見を重ねている。肥料利用への適用可能性については、まず、回収したリンは、その100%が肥料に求められる形態(く溶性)であることを確認している。また、重金属付着の影響についても、下水汚泥肥料において規制値が設けられている6元素を中心に、基礎的なデータを取得し、実下水による評価でも全ての対象元素で規制値を下回るなど、深刻な影響は見られないことを確認している。経済性の評価も併せて、これらの結果は実用化を検討する上で非常に有意義

な知見である。

本研究はリン除去および再利用の双方を従来法よりも簡素なアプローチで同時に実現することを目指した、言わばリン資源循環のエコプロセス構築を試みたものであり、研究の独創性、ならびにそれに対して良好な結果および有用な知見を得ている点で地球環境学的な見地においても意義深い。また、従来法と比較して簡素かつ小型の装置で実現可能であり、小規模な下水処理場などにも適用し易いと考えられる。さらには国内、下水に対象を限らず広く適用を検討できる可能性があることから、リン資源の地産地消に資するポテンシャルを有するという点において社会的な意義も大きい。加えて、本研究の骨格となる肥料利用に目的を絞って簡素なプロセスでリンを回収する、という設計指針は、これからのリン回収技術を考える上で重要な示唆を与えている。

以上の成果により、本研究は地球環境学の発展に大きく貢献した。よって、本論文を博士（地球環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年8月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降